

MANUFACTURE OF SINTERED NICKEL ELECTRODE BY ELECTROLYTIC IMPREGNATION

Patent Number: JP57105962
Publication date: 1982-07-01
Inventor(s): KIKUCHI YOICHI; others: 01
Applicant(s): SUGITA KURANOBU
Requested Patent: ☐ JP57105962
Application Number: JP19800182096 19801224
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M4/29
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To contrive an easy manufacture by a method wherein upon manufacturing a sintered nickel electrode by electrolytic impregnation, it is performed under constant current electrolysis with a nickel nitrate bath having specific concentration and particular current density, and when electrolytic voltage reaches to a prescribed voltage, the situation is changed to be done under constant voltage electrolysis.

CONSTITUTION: A nickel active material is electrodeposited on a porous sintered nickel substrate by electrolysis for forming a nickel electrode. At this juncture, a nickel nitrate bath having concentration of 1.0-1.5mol/l is used for the electrolyte, and electrolytic current density is made to be 5-15mA/cm², allowing constant current electrolysis to be done at room temperature. At the time of this constant current electrolysis, its electrolytic voltage is measured, and when this electrolytic voltage begins to rise to reach a prescribed voltage (in a case, for example, where the current density is 10mA/cm², the electrolytic voltage is 2.58V.), the situation is changed to constant voltage electrolysis (voltage is 2.58V.), and after that, the electrolysis continues until the electrolytic current disappears, thus manufacturing processes are carried out. It is more preferable to add cobalt in an amount of 5-10% to a nickel quantity into the nickel nitrate bath.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—105962

⑤ Int. Cl.³
H 01 M 4/29

識別記号

庁内整理番号
2117—5H

④ 公開 昭和57年(1982)7月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 電解含浸による焼結ニッケル電極の製造方法

東京都北区田端5—9—8

① 特 願 昭55—182096

② 発 明 者 杉田蔵信

② 出 願 昭55(1980)12月24日

横浜市港北区高田町1561—85

② 発 明 者 菊地洋一

① 出 願 人 杉田蔵信

横浜市港北区高田町1561—85

明 細 書

1. 発明の名称

電解含浸による焼結ニッケル電極の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 濃度 1.0 ~ 1.5 M/l の硝酸ニッケル浴を用い、通常の多孔性焼結ニッケル基板を陰極、ニッケル板を陽極として、電流密度 5 ~ 15 mA/cm² において室温で定電流電解を行なう。この場合電解電圧を測定しながら電解を継続し、電解電圧が上昇し始める電圧において定電圧電解に切換え、電流がほぼ流れなくなるまで電解を継続することを特徴とする焼結ニッケル電極の製造方法。

2) 濃度 1.0 ~ 1.5 M/l の硝酸ニッケル水溶液にニッケル量にたいして 5 ~ 10% のコバルトを添加した浴を用い、上記と同様な電解含浸を行なう方法。

3) 1) あるいは 2) の含浸を終った後さらに通常の化学含浸を併用して活物質量を増加させる焼結ニッケル電極の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

アルカリ蓄電池用多孔性ニッケル基板へのニッケル活物質は一般に化学的な含浸方法によつて行なわれる。すなわちこのニッケル基板に濃厚なニッケル塩水溶液を含浸させ、これをカセイアルカリ水溶液中に浸漬してニッケル塩を水酸化ニッケルに転化してから水洗・乾燥する。この転化に当つてはニッケル塩水溶液を含浸させた基板をアルカリ水溶液中で陰分極させることもある。いずれにしてもこのような操作 1 回だけでは水酸化ニッケル活物質の十分な量が得られないので、目的に応じて所要量をつけるためにこの操作を数回反復するのが一般である。したがって製造工程が複雑でありかつ長時間を必要とするので種々の改良方法が考案されている。具体的には熱分解による方法や電着による方法などがあり、いずれも製造工程を簡易化しようとする目的をもっている。

これらのうちで熱分解による方法は比較的古く考案されたもので、短時間に所要量の水酸化ニッケル量を得ることが可能とされているが、ニッケ

BEST AVAILABLE COPY

ル塩を熱分解させる温度がたとえば $300^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ と高いために、焼結基板腐食させて極板の寿命を短くするおそれがある。これにたいし電解含浸による析出方法は1960年代より開発された方法であつて、熱分解法のような欠点がなく、しかも短時間で目的を達成することができるという幾つかの考案および報告が発表されている。しかしながらこれらの電解含浸法はいずれも電解の前後において電解液の組成(ニッケル濃度やpH)などが変りやすい欠点をもっている。良好な電着物を得るためにはこれらの変化を精度良く調整して一定な条件において電解を実施する必要があるが、このことを工業的な規模で実施することは容易でない。このために電解含浸による方法は種々の特徴をもっているにもかかわらず現在工業的規模においてはあまり採用されていない。本発明はこのような欠点を克服するため、電解の前後において電解液の組成が安定していることを目標として開発した電解によるアルカリ蓄電池用ニッケル活物質の製造方法に関するものである。

活物質を含浸させるための基板はニッケル・カドミウム蓄電池用の通常の焼結基板を使用した。また析出させる活物質の量は基板中の気孔を完全に充てんするのに必要な量にたいし約80%となることを目標とした。室温において硝酸ニッケルの濃度を 0.5 M/l から 2 M/l に変え、また電流密度を 2.5 mA/cm^2 から 25 mA/cm^2 まで変化させ、それぞれの条件ですべて同一の電気量を流した場合、電解の前後における重量増加、電極表面の変化、および電解液濃度とpHの変化を比較した。全般的傾向としては低濃度側では低電流密度で、高濃度側では高電流密度で比較的良好な電着が得られたが、最も良い電着の得られる条件は硝酸ニッケル濃度 $1.0 \sim 1.5\text{ M/l}$ 、電流密度 $5 \sim 15\text{ mA/cm}^2$ の範囲内であつた。しかしこの範囲内であつても電解後は濃度およびpHがかなり変化し、これらを再調整して再度電解を行なうと、極板表面に相当量の苔状析出物が認められた。このものは陽極化成を行なうと極板より脱落する欠点をもっている。

この点を改良するために種々研究を行なつた結

果、定電流で電解を続けると、電解開始後一定の時間を経過すると電解電圧が上昇し始め、電解の終期では初期と比べてかなり高くなる事実を認めた。これは電解進行とともに電極表面の気孔が電着する活物質によつてしだいに充てんされてしまうため、有効な表面積が減少してそのため電流密度を増加させたと同様な結果を生ずることに起因するものと考えられる。電解進行に伴う電解電圧の変化の一例を示すと図のとおりである。

電解直後の急激な変動後電解電圧は 2.6 V にほぼ安定しているが、2時間後より次第に上昇し始め電解終期では 2.9 V に上昇していることがわかる。この電解電圧が上昇する時間は基板の厚さによつて異なり、また上昇し始める電圧の値は電流密度・極板間隔・温度・液の組成などによつて変化するが、上述した電解条件の範囲ではこのような電解終期における電解電圧の上昇が観察された。そこで電解の初期には定電流で電解を行ない、電解電圧が上昇し始めるときの電圧をとらえて、それ以後の電解はその電圧において定電圧電解に切

換えた。その結果数時間で電着重量が飽和量に達するとともに、電着物の状態は極めて良好であることが明らかとなつた。さらにこの方法によると電解後の濃度およびpHの変化が極めて少いため、同一電解液を反復使用できる利点がある。本方法による具体的な実施例を示すと次のとおりである。

多孔度85%の焼結ニッケル基板($50 \times 80 \times 0.7\text{ mm}$)を角形電解槽の中央に配置し、その両側に同一寸法の電解ニッケル陽極板を置く。極板間隔は 55 mm 。この装置にニッケル濃度 1.1 M 、 $\text{pH}=2.0$ の硝酸ニッケル水溶液を注加し、電流 0.8 A (10 mA/cm^2)、温度 25°C で定電流電解を行なう。2時間後の電解電圧は 2.58 V であり、この時この電圧において定電圧電解に切換え、3時間電解を続行する。合計5時間の電解を終了した後水洗し、乾燥・秤量したところ焼結基板の重量増加は 3.32% であつた。この値は基板の気孔 1 cm^3 当りに換算すると 1.62% に相当する。

このようにして得られたニッケル極板を、容量の十分大きいカドミウム極板と組合わせ充放電を

45回反復したが、このニッケル極板の容量は約0.9 Ahを保持し、充放電を45回反復した後もこの値は変らなかった。

本実験条件において電解液中のニッケル濃度と最適電流密度とは相関関係があり、種々実験を行なった結果、ニッケル濃度1.0~1.5 M/l、電流密度5~15 mA/cm²の範囲内で良好な電極の得られることが判明した。また定電流電解より定電圧電解へ切換える電圧の値は電流密度、極板間隔、温度および液の組成などによつて変化するので電解の条件を変えた時にはこの点を注意する必要がある。

また本発明の方法は、電解液およびニッケル陽極中に5~10 mgのコバルトを含む場合においても同様に適用することができるものである。

このようにして作ったニッケル極板の容量は、ニッケル・カドミウム蓄電池の一般的な用途にたいしては十分であるが、特に一層大きい容量を必要とする時には本電解終了後通常の化学含浸を1~2回併用すれば、さらに大きい容量の極板を得ることも可能であることが実験の結果判明してい

る。

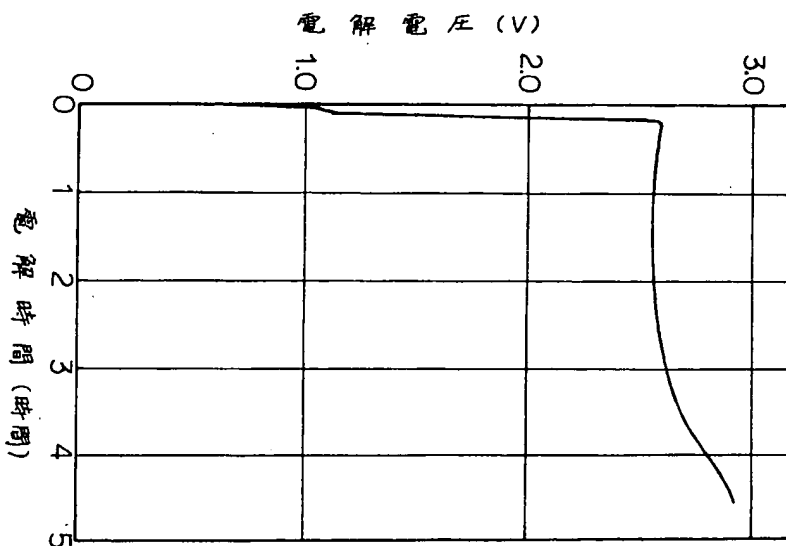
特開昭57-105962 (3)

以上のように本発明によるニッケル極板の製造方法は比較的簡易な方法で所要の活物質を得られるとともに、電解の前後において浴組成が安定しているので連続操作を行なうのに好適である。また本方法によつて製造したニッケル極板はアルカリ蓄電池陽極板として充放電を反復しても容量の変化が少く良好な性能を保持することができるものである。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の方法によつて焼結基板への定電流の電解含浸を行なった場合の、焼結基板陰極とニッケル板陽極との間の電解電圧の変化を示す曲線である。

特許出願人 杉 田 威 信



BEST AVAILABLE COPY